МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
30 марта 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИДОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПИРИДИНОМ И БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ.

ПНД Ф 14.1:2.56—96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ С. В. Маркин

Начальник ГУАК Г. М. Цветков

Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.030/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них цианидов при массовой концентрации от 0,005 до 0,25 мг/дм^3 фотометрическим методом с применением пиридина и барбитуровой кислотой без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сульфидов, роданидов, красителей, окислителей, восстановителей и аминов, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации цианидов основан на превращении цианида в хлорциан и взаимодействии последнего с пиридином и барбитуровой кислотой.

Оптическую плотность полученного комплекса измеряют при длине волны $\lambda = 584$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0,005 до 0,025 вкл.	45	14	17
св. 0,025 до 0,05 вкл.	29	9	12
св. 0,05 до 0,25 вкл.	25	6	10

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 584 нм.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.0.801.397.

pH -метр.

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678.

Бумага индикаторная, универсальная ТУ-6-09-1181.

Прибор для перегонки цианидов (см. приложение 1).

3.2. Посуда

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336.

Пробирки П-1-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770.

Колбы мерные, наливные 2-50-2;
2-100-2;
2-200-2;
2-500-2;
2-1000-2, ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1;
4(5)-2-2;
6(7)-2-5;
6(7)-2-10;
3-2-5;
3-2-10;
3-2-25;
3-2-50, **ГОСТ 29227[Ф]**.

Бюретка 6-2-2
1-2-25-0,1, **ГОСТ 29251[Ф]**.

Цилиндры мерные 2-100;
2-250;
4-100, ГОСТ 1770.

Колбы конические КН -2-100-34 ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные для фильтрования ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб и реактивов.

3.3. Реактивы

Аммиак, водный, ГОСТ 3760.

Барбитуровая кислота, ТУ 6-09-512.

Калия гидроокись, ТУ 6-09-50-2322.

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Натрий сернистокислый (сульфит натрия), ГОСТ 195.

Магний хлористый, 6-водный, ГОСТ 4209.

Метиловый оранжевый (индикатор), ГОСТ 10816.

Пиридин, ГОСТ 13647.

Ртуть хлористая, ГОСТ 3203.

Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ГОСТ 10275.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.

Хлорамин, ТУ 6-09-11-576.

Цианид калия KCN **(сильный яд!)** МРТУ 6-09-3799 или

роданид калия KCNS, ГОСТ 4139.

Цинк уксуснокислый, 2-водный, ГОСТ 5823.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм.рт.ст);

относительная влажность (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[@].

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2. Пробы воды (объем не менее 100 $см^3$) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Определение цианидов необходимо проводить вскоре после отбора проб, поскольку большинство цианидов неустойчиво.

7.4. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением едкого натра или едкого кали (на 1 $дм^3$ воды ~ 1г NaOH, pH>11). Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре (3-4)°С.

7.5. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2. Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1. Хлорамин Т, 1%-ный раствор.

1 г хлорамина Т (натриевая соль п-толуолсульфохлорамида тригидрата) растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.2. Едкий натр, водный раствор.

Растворяют 4 г NaOH в небольшом объеме дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 $дм^3$.

8.2.3. Хлорид ртути (II), приблизительно 7%-ный водный раствор.

Растворяют 35 г хлористой ртути (**Осторожно яд!**) в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.4. Хлорид магния, приблизительно 33%-ный водный раствор.

Растворяют 50 г хлористого магния (6-водного) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.5. Смешанный реактив.

В мерную колбу емкостью 50 $см^3$ помещают 3 г барбитуровой кислоты и приливают небольшое количество дистиллированной воды. Затем прибавляют 15 $см^3$ чистого пиридина (темп.кип. 114-115°С) и смесь взбалтывают до тех пор, пока вся барбитуровая кислота не растворится, добавляют 3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор должен быть бесцветным.

8.2.6. Метиловый оранжевый, 0,05%-ный раствор.

Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды и после охлаждения фильтруют.

8.2.7. Азотнокислое серебро, водный раствор.

3,3975 г азотнокислого серебра растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

Для установления поправки к титру раствора азотнокислого серебра пользуются точным раствором хлористого натрия. В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 15 $см^3$ точного раствора хлористого натрия и приливают мензуркой дистиллированную воду до общего объема 50 $см^3$.

Прибавляют 0,5 см^3 раствора бихромата калия и титруют раствором азотнокислого серебра до переходной окраски. Определение повторяют, средняя величина берется за результат. Поправка к титру раствора вычисляется по формуле

$$N = 0{,}02 \frac{a}{b},$$

где: a - количество миллилитров раствора хлористого натрия, применявшегося для определения нормальности раствора азотнокислого серебра;

0,02 - нормальность раствора хлористого натрия;

b - количество миллилитров раствора азотнокислого серебра, затраченное при титровании (после того, как из него вычтут количество миллилитров этого раствора на вызов окрашивания).

8.2.8. Хлористый натрий, точный водный раствор.

1,1688 г хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки водой.

8.2.9. Аммиак, водный раствор.

Концентрированный (25%-ный) раствор аммиака разбавляют дистиллированной водой в два раза.

8.2.10. Раствор бихромата калия с ацетатом цинка.

В дистиллированной воде растворяют 50 г ацетата цинка и 2,5 г бихромата калия. Объем раствора доводят до 500 см^3 водой.

8.2.11. Соляная кислота, водный раствор.

8,3 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

8.2.12. Основной стандартный раствор цианида калия. [*]

Растворяют 0,2 г КОН и 0,25 г цианида калия в 100 см^3 дистиллированной воды.

(Осторожно! Цианид калия - сильный яд! Следует избегать соприкосновения или вдыхания паров раствора!)

1 см^3 этого раствора содержит 1 мг CN^-.

---

[*] Цианид калия может быть заменен роданидом калия в эквивалентном количестве.

Точный титр основного стандартного раствора устанавливают титрованием раствором нитрата серебра следующим образом:

10 $см^3$ стандартного раствора помещают в коническую колбу емкостью 100 $см^3$, приливают 40 $см^3$ дистиллированной воды, 0,5 $см^3$ раствора аммиака (п.8.2.9) и добавляют несколько кристаллов йодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором серебра до появления неисчезающей мути йодида серебра.

Концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$$N = \frac{V * 0,02 * 2 * 26,0 * 1000}{10}, \text{ мг } CN^-/дм^3$$

где V - количество раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование 10 $см^3$ раствора KCN^-, $см^3$;

0,02 - нормальность раствора азотнокислого серебра;

26,0 - эквивалентная масса CN^-.

Титр раствора проверяют каждую неделю, потому что концентрация его постепенно уменьшается.

8.2.13. Рабочий стандартный раствор цианида калия.

Раствор готовят непосредственно перед анализом разбавлением основного стандартного раствора раствором едкого натра (1г NaOH в 1 $дм^3$воды) так, чтобы он содержал 0,5 мкг CN^- в 1 $см^3$.

8.2.14. Хлористый натрий, водный раствор.

Растворяют 5,844 г хлорида натрия, высушенного при 105°С в дистиллированной воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ до метки.

8.2.15. Нитрат серебра, водный раствор.

16,987 г азотнокислого серебра растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с концентрациями 0,005 – 0,25 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 10.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе цианидов

N п/п	Содержание цианидов, мкг в 5 см^3 раствора	Объем рабочего стандартного раствора, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,000	0,00	5,00
2	0,050	0,10	4,90
3	0,075	0,15	4,85
4	0,125	0,25	4,75
5	0,250	0,50	4,50
6	0,500	1,00	4,00
7	1,000	2,00	3,00
8	1,250	2,50	2,50

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация цианидов (в мкг в 5 см^3 раствора).

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\,\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Определению мешает хлорциан, который может находиться в очищенной сточной воде, если вода очищалась хлорной известью или гипохлоритом натрия при pH=9. В этих случаях пробу еще до начала отгонки сильно подщелачивают и выдерживают некоторое время в закрытом сосуде.

9.2. В присутствии роданидов определяют сумму цианидов и роданидов, затем определяют содержание роданидов после удаления цианидов отгонкой. Содержание цианидов находят по разности результатов этих определений.

К другим мешающим примесям относятся окислители, восстановители, амины, окрашенные вещества, сульфиды.

9.3. Сульфиды удаляют добавлением порошка карбоната свинца с предварительным подщелачиванием пробы до pH=11. Осажденный сульфид свинца отфильтровывают, промывают, смывную воду добавляют к фильтрату и берут аликвотную часть для анализа.

9.4. Окислители удаляют обработкой проб воды 1%-ным раствором сульфита натрия до появления отрицательной реакции на йодкрахмальную бумагу.

9.5. Предварительной отгонкой достигается устранение или уменьшение количества примесей и концентрирование цианидов. В процессе отгонки цианиды переходят в летучую синильную кислоту, которая поглощается едкой щелочью. Возможны два варианта отгонки:

А) с добавлением реактивов, удерживающих все нетоксичные цианиды и превращающих токсичные цианиды в отгоняемую синильную кислоту; **В)** с добавлением реактивов, разлагающих все цианиды, в том числе и наиболее устойчивые комплексные цианиды, с выделением синильной кислоты. При этом в первом случае определяются только токсичные цианиды, во втором - их общее содержание.

А) Перегонка "токсичных" цианидов

В плоскодонную коническую колбу помещают 100 $см^3$ пробы, добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты (по п.8.2.11) до перехода окраски из желтой в красную. Записывают объем израсходованной на титрование кислоты.

Затем 250 см^3 пробы помещают в перегонную колбу вместимостью 500 см^3 (проба должна содержать не более 25 мг/дм^3 всех цианид-ионов, включая цианогруппы гексацианферратов, иначе берут меньший объем и разбавляют до 250 см^3 дистиллированной водой), добавляют 10 см^3 смеси бихромата калия и ацетата цинка (если при этом выпадает осадок гидроксида цинка, на него не следует обращать внимание). Приливают раствор соляной кислоты (по п.8.2.11) в объеме, необходимом для нейтрализации пробы (руководствуясь результатом, полученным при титровании 100 см^3 пробы), перемешивают и добавляют избыток соляной кислоты (1 мг-экв). Осадок гидроксида цинка должен раствориться в избытке кислоты и раствор в колбе станет прозрачным. При высоком содержании гексацианферратов может остаться белая или коричневая муть (осадок гексацианферратов цинка), которая иногда выделяется только при последующем нагревании. pH раствора в колбе должен быть в пределах 5,2-5,5. Колбу для отгонки соединяют с обратным холодильником. В поглотительные сосуды наливают по 10 см^3 раствора едкого натра (по п.8.2.2) и собирают установку для перегонки. Перегонку начинают через 5 минут после добавления в перегонную колбу соляной кислоты. В процессе перегонки через всю систему пропускают воздух с такой скоростью, чтобы через жидкость в колбе проходил один пузырек воздуха в 1 с. В течение 30-40 минут перегоняется около 85 см^3 жидкости, после этого нагревание прекращают, но воздух еще некоторое время пропускают через всю систему. Затем поглотительные сосуды отсоединяют и содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, подводящие трубки промывают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу, доводя ее объем до метки. 5 см^3 полученного отгона нейтрализует раствором соляной кислоты (по п.8.2.11) и определяют в них цианиды как указано в п.10.

В) Перегонка всех цианидов

Перегонку ведут в присутствии солей магния и ртути. В два поглотительных сосуда наливают по 50 см^3 раствора едкого натра (по п.8.2.2). В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250-500 см^3 пробы, содержащий не более 500 мг CN^-, или меньший объем, который доводят дистиллированной водой до половины вместимости колбы.

Собирают прибор для перегонки и устанавливают такое разрежение, чтобы через жидкость в колбе проходили один-два пузырька воздуха в 1 с.

Затем вводят в перегонную колбу через воронку 20 $см^3$ хлорида ртути (по п.8.2.3) и 10 $см^3$ хлорида магния (по п.8.2.4) воронку ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды и в течение трех минут продувают для перемешивания пробы. Затем медленно вводят через воронку серную кислоту (5 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ перегоняемой смеси) и снова осторожно промывают воронку дистиллированной водой. После перемешивания жидкости перегонную колбу нагревают и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через час нагревание прекращают, но воздух через систему пропускают еще в течение 15 минут для охлаждения. Отсоединяют поглотительные сосуды, промывают подводящие трубки дистиллированной водой и содержимое поглотительных сосудов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводя объем жидкости водой до метки (при наличии трудно расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды снова вносят по 50 $см^3$ раствора едко го натра (по п.8.2.2) и продолжают перегонку еще 1 час в некоторых случаях полное разложение комплексного цианида кобальта достигается лишь через 24 часа).

Если проба содержит менее 0,1 мг цианидов в 1 $дм^3$, ее не разбавляют и цианиды определяют в растворе, полученном при объединении жидкостей из обоих поглотительных сосудов.

Далее поступают, как описано в п.10.

При анализе сильно загрязненных органическими веществами сточных вод рекомендуется следующая предварительная обработка пробы.

Анализируемую воду фильтруют, отбирают 200 $см^3$ или более фильтрата (в зависимости от предполагаемого содержания CN^-), прибавляют 5 $см^3$ раствора хлорида натрия (по п.8.2.14) и 20 $см^3$ раствора серебра (по п.8.2.15). Если анализируемая вода содержит достаточное количество хлоридов, то хлорид натрия не добавляют, а раствор серебра приливают до полного выпадения в осадок всех анионов, осаждаемых ионами серебра*(*)*.

Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой, к которой добавляют несколько капель раствора нитрата серебра (по п.8.2.15).

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в колбу для перегонки, к содержимому колбы приливают 200 $см^3$ дистиллированной воды и 5 $см^3$ серной кислоты (плотн. 1,84 $г/см^3$) и далее продолжают, как указано в п.9.5 вариант В.

(*) При анализе сильнощелочных вод выпадает чрезмерно большое количество оксида серебра. В этом случае, когда после осаждения хлорида серебра начинается выделение черного осадка оксида серебра, раствор следует слегка подкислить и, добавив несколько капель раствора нитрата серебра, убедиться, что дальнейшее осаждение прекратилось.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Определение цианидов в отсутствии роданидов

В градуированную плоскодонную пробирку вместимостью 10 $см^3$, снабженную притертой пробкой, вносят 5 $см^3$ отгона или первоначальной пробы с содержанием от 0,025 до 1,25 мкг CN^- (pH раствора может быть в пределах от 2 до 10), прибавляют 0,2 $см^3$ раствора хлорамина Т (по п.8.2.1), закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 1 мин. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 0,6 $см^3$ смешанного реактива (по п.8.2.5), закрывают пробкой и дают постоять 8 мин. При более высоком содержании CN^- пробу предварительно разбавляют.

Измеряют оптическую плотность полученного пурпурного раствора по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 5 $см^3$ дистиллированной воды, при длине волны λ=584 нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Содержание цианидов в пробе определяют по градуировочному графику.

10.2. Определение цианидов в присутствии роданидов

В две градуировочные пробирки наливают по 5 $см^3$ исследуемой воды. Одну из них, в которой определяют сумму цианидов и роданидов, обрабатывают так, как указано в п.10.1.

Пробу в другой пробирке подкисляют раствором соляной кислоты (по п.8.2.11), предварительно определив необходимое количество кислоты титрованием пробы 0,1 н. HCl по метиловому оранжевому, добавляя избыток кислоты (1 каплю). Пробирку с подкисленной пробой помещают в кипящую воду на 30 минут для удаления цианидов.

Роданиды в этих условиях остаются в растворе. Пробу в пробирке охлаждают, доводят ее объем дистиллированной водой до 5 $см^3$ и проводят определение, как указано в п.10.1. Для определения роданидов пользуются тем же градуировочным графиком, что и для цианидов, при этом нет необходимости пересчета $CN^- \rightarrow CNS^-$. Содержание цианидов в пробе рассчитывают по разности между результатами определения, полученными в 1-ой и 2-ой пробирках.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание цианидов X ($мг/дм^3$) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C}{V} * 1000 ,$$

где C - концентрация цианидов, найденная по графику, мг;
V - объем, взятый для анализа ($см^3$).

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2} ,$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, $мг/дм^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,005 до 0,025 вкл.	39
св. 0,025 до 0,05 вкл.	25
св. 0,05 до 0,25 вкл.	17

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,005 до 0,025 вкл.	48
св. 0,025 до 0,05 вкл.	34
св. 0,05 до 0,25 вкл.	28

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2. В том случае, если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, P=0,95,

где $\pm \Delta'$ – значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12.3. Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут анализ аттестованного раствора с содержанием цианидов соответствующим содержанию их в исходной рабочей пробе. Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

С - аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

К – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

К= Δ"

Δ"- значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

13. КОНТРОЛЬКАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цианидов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'_{ср}}^{2} + \Delta_{л,X_{ср}}^{2}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цианидов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

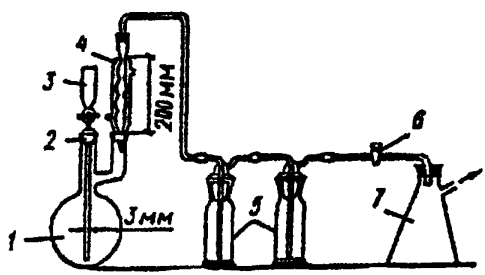
При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение 1(обязательное)

Прибор для оттонки цианидов состоит из перегонной колбы Клайзена вместимостью от 500 до 1000 см^3 со шлифом, притертой насадкой с воронкой и капилляром (внутреннее сечение 3 мм), доходящим до дна колбы, обратного холодильника со шлифом длиной 200 мм, двух поглотительных сосудов вместимостью 100 см^3 (промывалки) и колбы Бунзена, соединенной с вакуум-насосом.



Прибор для перегонки цианидов.

1 - колба, V = 500 мл; 2 - пробка; 3 - капельная воронка с краном; 4 – холодильник; 5 - поглотительные сосуды, V = 100—150 мл; 6 - винтовой зажим; 7 - колба Бунзена, V = 500 мл.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: pasova@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: pasova@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.030 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от0.005до 0.025 вкл	45	14	17
св.0.025 до 0.05 вкл	29	9	12
св. 0.05 до 0.25 вкл.	25	6	10

2.Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от0.005до 0.025 вкл	39	48
св.0.025 до 0.05 вкл	25	34
св. 0.05 до 0.25 вкл.	17	28

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

чей работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru